

## Oponentský posudek

na disertační práci Ing. Jana Ryšavého o názvu

### *Studium nových vlastností a parametrů syntézy tetrazenu a jeho solí*

Členění rozsáhlé disertační práce Ing. Jana Ryšavého je poněkud neobvyklé z hlediska číslování jednotlivých částí: tak na příklad „Teoretická část“ nemá číslo, ale kapitola Tetrazen je již očíslován jedničkou, ale odstavce Specifické poznatky, Stabilita v pevném stavu, Stabilita roztoků, atd. jsou součástí Teoretické části, ale bez číslování. Kapitola „Praktická část“ je bez číslování, jeho podkapitola Experimentální část má číslo 3. Obdobný přístup se vyskytuje v celé disertaci.

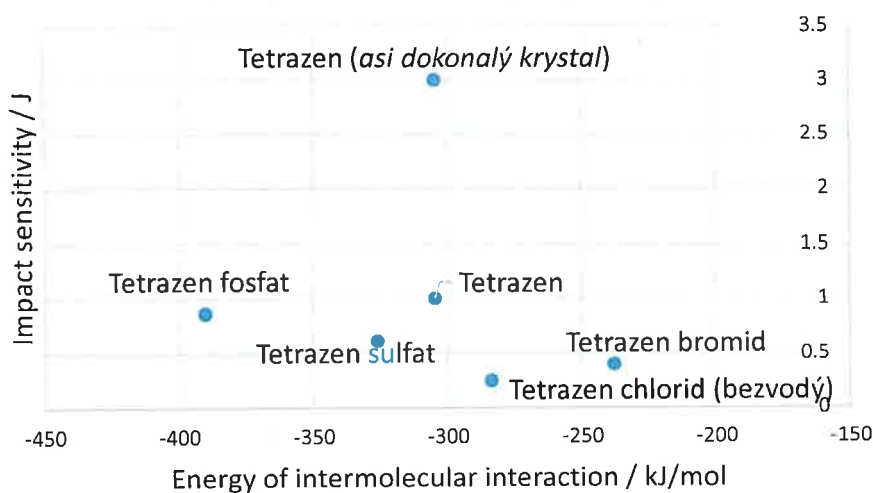
Ač je tetrazen znám více jak 130 let a patří mezi nejužívanější třaskaviny, ucelenější monografie o jeho historii, vlastnostech, analytických metodách a použití doposud chybí (to ostatně platilo donedávna téměř o všech třaskavinách). Proto velmi oceňuji přístup autora k řešení zadaného problému, zejména hloubkovou rešerží v dostupné literatuře, i jeho rozsáhlou experimentální aktivitu nejen v oblasti vlastní syntézy tetrazenu, ale i jeho zajímavých solí, jeho morfologii, to vše se zaměřením i na užité vlastnosti.

Ke kapitolám Teoretická část a Soli tetrazenu nemám připomínky, jde o perfektně zpracovaná fakta z literatury.

Ke kapitole Diskuse mám následující poznámky, většinou formálního nebo informativního rázu:

- na str. 135 je věta „Reakce diethyletheru (dále jen ether) s kyselinami je exothermická“, domnívám se, že by měla znít „Reakce s kyselinami za přítomnosti diethyletheru (dále jen ether) je exothermická“.
- na str. v 4.1.3 je správně uvedeno, že s rostoucím energetickým obsahem tetrazenu a jeho derivátů klesá jejich tepelná stabilita – Ústav energetických materiálů má spalovací kalorimetr (donedávna měl dva), nenapadlo autora u připravených vzorků stanovit spalná tepla?
- na str. 151 se opět píše o energetickém obsahu solí tetrazenu a v Tabulce 52 je ale uvedena celková energie intermolekulárních interakcí, což není energetický obsah. Tento obsah je reprezentován slučovací enthalpií, v zastoupení pak spalným teplem. Počítané energie intermolekulárních interakcí jsou pro každou verzi DFT kalkulací vzájemně různé, zatímco experimentální energetické obsahy jsou porovnatelné i s jinými druhy energetických materiálů; nicméně vztah těchto počítaných energií a pádové citlivosti prezentuje níže Obr. 1 (měl by to být semilogaritmický vztah).
- Tabulka 52 na str. 151 – zde v poznámkách k tabulce není uvedeno, odkud hodnoty mezimolekulárních interakcí byly čerpány.
- při přípravě solí tetrazenu nenapadlo autora pozornost věnovat i pikrátu?
- k sekci 4.3.1.1. na str.164 si dovoluji prezentovat svou zkušenost: nitrozačním činidlem je oxid dusitý (snadno připravitelná modrá kapalina s bodem varu 40 °C), který vzniká v reakčním prostředí interakcí použitého dusitanu (i částečně modifikovaného případně vnesených solí Ca, Mg nebo Al) a aniontu vnášené soli aminoguanidinu. Z nitrozačního štěpení hexamylentetraminu (HMTA) v slabě kyselém prostředí mám ten poznatek (publikovaný), že konverze tohoto tetraminu na výsledný produkt 1,5-dinitroso-3,7-endomethylen-1,3,5,7-tetrazokan (DNPT), byla v lineárním vztahu s enthalpií vzniku oxidu dusitého z použitých dusitanu a minerální (i mravenčí) kyseliny. Je pravda, že na rozdíl od

aminoquanidinu je HMTA velmi reaktivní a po nitrozaci zde probíhá ještě kondenzace, ale přesto by mohla být příprava tetrazenu s použitím tohoto oxidu zajímavá.



Obr. 1: Vztah energií intermolekulárních interakcí a pádové citlivosti – k Tabulce 52 v disertaci.

- velmi oceňuji rozsáhlou aktivitu a výsledky autora v oblasti morfologie tetrazenu – jde o krystalové inženýrství, které v oblasti energetických materiálů nabývá stále většího významu. Ku vlivu aditiv (v literatuře nazývaných promotory) na kvalitu krystalů bych zde uvedl mou provozní zkušenost z aplikace neionogenního tenzidu Slovasol O (produkt ethylenoxidové chemie Nováckých chemických závodů), který byl v předpřevratovém období značně rozšířen v slovenském chemickém průmyslu, ale který se mi před asi 10 lety nepodařilo již sehnat. Jeho přidavek v množství 0,2 % do reakční směsi nitrosolýzy HMTA velice příznivě ovlivnil rovnoměrnost a filtrovatelnost krystalů DNPT.

Závěrem konstatuji, že autor dokonale využil informační zdroje a přístrojové vybavení dostupné na Ústavu energetických materiálů, spolupráci s pracovištěm molekulární rentgenové spektroskopie, Společnou laboratorii pevných látek a Ústavem environmentálního a chemického inženýrství Fakulty chemicko-technologické, práškové difrakční spektroskopie VŠCHT Praha a testování funkčnosti tetrazenu v zápalkách u jeho nynějšího zaměstnavatele, Sellier & Bellot, a.s. Výsledkem je disertační práce vysoké úrovně, jejíž závěry mají zásadní význam jak pro další výzkum v oboru třaskavin a iniciátorů, tak pro vývoj, resp. modifikace vlastního technologického procesu výroby tetrazenu. Vzhledem k výše uvedenému a splněnému publikačnímu penzu autorem jednoznačně doporučuji předloženou disertační práci k obhajobě.

Pardubice, 12. srpna 2024

Svatopluk Zeman, DrSc.  
orcid.org/0000-0001-8003-9690